

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/072684 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 13/02**,
C08L 57/08 // (C08K 13/02, 3:16, 5:16)

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/14606**

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2001 (12.12.2001)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 07 329.1 16. Februar 2001 (16.02.2001) **DE**

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CROMPTON VINYL ADDITIVES GMBH** [DE/DE]; Chemiestrasse 22, 68623 Lampertheim (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRIEDRICH, Hans-Helmut** [DE/DE]; Am Rauhenstein 8, 64686 Lautertal-Gadernheim (DE). **WEHNER, Wolfgang** [DE/DE]; Wetzbach 34, 64673 Zwingenberg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwalt: **WIBBELMANN, Jobst**; Wuesthoff & Wuesthoff, Schweigerstrasse 2, 81541 München (DE).

(54) Title: **CHLORATE-CONTAINING STABILIZER SYSTEM WITH NITROGEN-CONTAINING SYNERGISTS FOR STABILIZING HALOGEN-CONTAINING POLYMERS**

(54) Bezeichnung: **CHLORATHALTIGES STABILISATORSYSTEM MIT STICKSTOFFHALTIGEN SYNERGISTEN ZUR STABILISIERUNG VON HALOGENHALTIGEN POLYMEREN**

(57) Abstract: The invention relates to stabilizer systems, containing at least: a) a perchlorate salt; b) at least one or more compounds from the group consisting of carbamides, indole derivatives and enamines of formula (I), wherein $n = 1$ or 2 and $X = O$ or NR^1 ; $n = 3 - 6$ and $X = O$; $R^1 = H$, C_1-C_4 -alkyl, C_2-C_6 -alkenyl, C_6-C_{10} -aryl, C_7-C_{18} -alkaryl or C_7-C_{18} -aralkyl; R^2 (if $n = 1$) = C_1-C_{22} -alkyl, C_2-C_{22} -alkenyl or aryl, preferably phenyl, optionally substituted with up to 3 hydroxy, C_1-C_4 -alkoxy or C_1-C_9 -alkyl; or R^2 (if $n = 2 - 6$) = linear or branched C_{1-22} -alkylene, optionally interrupted by one or more O or S atoms, wherein R^2 (if $n = 3$) can also be a C_2-C_3 -alkyl trisubstituted isocyanurate; if $X = NH$ R^2 can also be H. Said stabilizer systems are suitable for stabilizing halogen-containing polymers, more particularly PVC.

(57) Zusammenfassung: Es werden Stabilisatorsystem beschrieben, enthaltend mindestens a) ein Perchlorat-Salz und b) mindestens eine oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen der Harnstoffe, der Indol-Derivate und der Enamine Der Formel (I) vorin bedeuten $n = 1$ oder 2 und $X = O$ oder NR^1 , $n = 3 - 6$ und $X = O$; $R^1 = H$, C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_6-C_{10} -Aryl, C_7-C_{18} -Alkaryl oder C_7-C_{18} -Aralkyl; R^2 (für $n = 1$) = C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_{22} -Alkenyl oder Aryl, bevorzugt Phenyl, gegebenenfalls mit bis zu 3 Hydroxy, C_1-C_4 - Alkoxy oder C_1-C_9 -Alkyl substituiert; oder R^2 (für $n = 2 - 6$) = lineares oder verzweigtes C_{1-22} -Alkylen, gegebenenfalls durch 1 oder mehrere - oder S-Atome unterbrochen, wobei R^2 (für $n = 3$) auch C_2-C_3 -Alkyl-tri-substituiertes Isocyanurat sein kann; wenn $X = NH$ kann R^2 auch H sein; die sich zum Stabilisieren von hologenhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

WO 02/072684 A1

5 Neues Stabilisatorsystem zur Stabilisierung von
 halogenhaltigen Polymeren

Die Erfindung betrifft Stabilisatorsysteme umfassend
mindestens ein Perchlorat-Salz und mindestens eine oder
10 mehrere Verbindungen aus den Gruppen der Enamine, Indole-
und Harnstoffe, die sich zur Stabilisierung halogenhaltiger
Polymere eignen.

Ein halogenhaltiges Polymer wie zum Beispiel PVC kann durch
15 eine Reihe von Zusatzstoffen stabilisiert werden.
Verbindungen des Bleis, Bariums und Cadmiums sind dafür
besonders gut geeignet, sind jedoch heute aus ökologischen
Gründen oder wegen ihres Schwermetallgehalts umstritten
(vgl. "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl
20 Hanser Verlag, 3. Aufl. 1989, Seiten 303-311 (siehe auch 4.
Auflage 2001); und "Kunststoff Handbuch PVC", Band 2/1, W.
Becker/D. Braun, Carl Hanser Verlag, 2. Aufl., 1985, Seiten
531 - 538; sowie Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical
Technology", 4th Ed., 1994, Vol. 12, Heat Stabilizers, S.
25 1071 - 1091).

Man sucht daher weiter nach wirksamen Stabilisatoren und
Stabilisatorsystemen, welche frei von Blei, Barium und
Cadmium sind.

30

Es wurde nun gefunden, dass sich Systeme aus mindestens
einer oder mehreren Verbindungen aus den Gruppen der
Enamine, Indole- und Harnstoffe und mindestens einem

Perchlorat-Salz sich besonders gut zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren, insbesondere PVC, eignen.

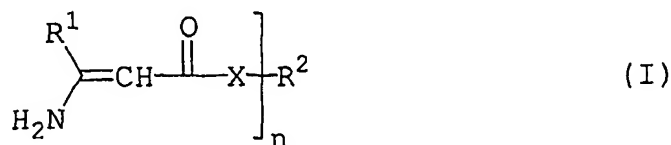
- Überraschend deswegen, weil Mischungen aus
- 5 Aminocrotonsäureestern und Epoxid-Verbindungen "nichtspezifische" Effekte zeigen. Exemplarisch zeigt sich dies in Tabelle 1B, aus der hervorgeht, daß bei Verwendung des organischen Stabilisators 2-Phenylindol und des Radikalfängers Wessalith (Ansatz 1/3) die Stabilisierung
- 10 unerwartet drastisch sinkt im Vergleich zur alleinigen Verwendung des organischen Stabilisators (Ansatz 1/1), daß jedoch bei Verwendung des organischen Stabilisators und des Radikalfängers in Verbindung mit dem Stabilisator Natriumperchlorat-Salz (Ansatz 1/4) eine überraschende,
- 15 synergistische Steigerung der Stabilität zu verzeichnen ist.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Stabilisatorsysteme, umfassend mindestens

- 20 a) ein Perchlorat-Salz und
b) mindestens ein oder mehrere Enamine und/oder Indol und/oder Harnstoffe

wobei die Enamine die Formel (I) haben

25



worin bedeuten

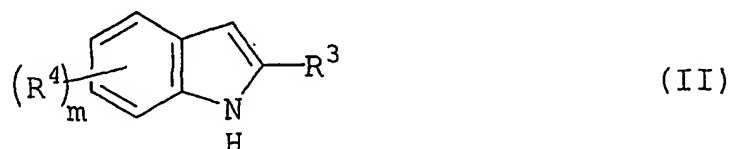
$n = 1$ oder 2 und $\text{X} = \text{O}$ oder NR^1 ,

$n = 3 - 6$ und $\text{X} = \text{O}$;

- 30 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{-Alkaryl}$ oder $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{-Aralkyl}$;

- R^2 (für $n = 1$) = C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl oder Aryl, bevorzugt Phenyl, gegebenenfalls mit bis zu 3 Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_9 -Alkyl substituiert; oder
 R^2 (für $n = 2 - 6$) = lineares oder verzweigtes C_{n-22} -Alkylen, gegebenenfalls durch 1 oder mehrere O- oder S-Atome unterbrochen, wobei R^2 (für $n = 3$) auch C_2 - C_3 -Alkyl-tri-substituiertes Isocyanurat sein kann, wenn $X = NH$ kann R^2 auch H sein; und

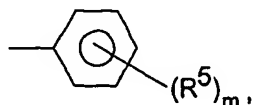
- wobei die Indole die allgemeine Formel (II) haben



worin bedeuten

$m = 0, 1, 2$ oder 3 ;

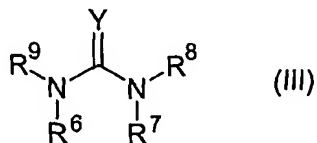
- $R^3 = H, C_1$ - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder



C_7 - C_{24} -Alkaryl, C_7 - C_{10} -Aralkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy;

$R^4, R^5 = H, C_1$ - C_4 -Alkyl, oder C_1 - C_4 -Alkoxy; und

- und wobei die Harnstoffe die allgemeine Formel (III) haben



worin bedeuten

$Y = O, S$ oder NH ;

R^6, R^7, R^8 und R^9 unabhängig voneinander stehen für H, C_1 - C_{18} -Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit Hydroxy-

- und/oder C_1 - C_4 -Alkoxygruppen, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_6 - C_{10} -Aryl,

- gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3-Hydroxy- und/oder C₁-C₄-Alkyl/Alkoxygruppen, C₇-C₂₀-Alkaryl oder C₇-C₁₀-Aralkyl und 2-Substituenten von R⁶ bis R⁹ auch einen Ring bilden können, und der verwendete Harnstoff
- 5 auch dimerisiert oder trimerisiert sein kann, wie z. B. Biuret, Triuret oder 1,3,5-Trishydroxyalkyl-isocyanurat; sowie deren mögliche Reaktionsprodukte.
- 10 Bei den Enaminen der allgemeinen Formel (I) (X = O oder NH) handelt es sich z.B. um Verbindungen mit R¹ = Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl, R² (für n = 1) = 1-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, n-
- 15 Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, Oleyl, Dihydroxystearyl, Trihydroxystearyl oder Ricinoly, R² (für n = 2) = abgeleitet von der entsprechenden R²-(OH)₂ Verbindung Ethandiol, Butan-1,4-diol, Butandiol-1,3-Butandiol-2,3, Hexan-1,6-diol, Neopentylenglycol,
- 20 Dialkylenglycol, Trialkylenglycol, Tetraalkylenglycol, Pentaalkylenglycol, Hexaalkylenglycol, vorzugsweise mit Alkylen = Ethylen, Propylen oder Butylen, Thiodialkylenglycol, Dithiotrialkylenglycol, Trithiotetraalkylenglycol, Tetrathiopentaalkylenglycol,
- 25 Pentathiohexaalkylenglycol, vorzugsweise mit Alkylen = Ethylen, oder Neopentylenglycol, R² (für n = 3) = abgeleitet von der entsprechenden R²-(OH)₃ Verbindung Glycerin, Trishydroxyethyl-isocyanurat, Trishydroxypropyl-isocyanurat, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan, R²
- 30 (für n = 4) = abgeleitet von der entsprechenden R²-(OH)₄ Verbindung Erythrit, Xylit, Pentaerythrit, Bistrimethylolethan oder Bistrimethylolpropan, R² (für n = 6) = abgeleitet von der entsprechenden R²-(OH)₆ Verbindung Sorbit, Mannit oder
- 35 Dipentaerythrit.

Bevorzugt sind Enamine mit R^1 = Methyl oder Phenyl.

Die Enamine der allgemeinen Formel (I) können nach bekannten Methoden durch Acylierung und Aminierung der
5 entsprechenden R^2 -OH bzw. R^2 -NH₂ Verbindung hergestellt werden (siehe u.a. DE-PS 1,544,768).

Bevorzugt sind β -Aminocrotonsäureester- oder β -Aminozimtsäureesterverbindungen der allgemeinen Formel (I).
10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die 1,4-Butandiol-bis(β -aminocrotonat), 2,3-Butandiol-bis(β -aminocrotonat), 1,2-Dipropylenglycol-bis(β -aminocrotonat oder Thiodiethylenglycol-bis(β -aminocrotonat) entsprechen.

15 Bei den Indolen der allgemeinen Formel (II) handelt es sich z.B. um Verbindungen mit R^3 = Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl, Allyl oder Benzyl und R^4 = Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl. Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II) mit
20 R^3 = Phenyl oder Phenyllauryl und R^4 = Wasserstoff.

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) können nach bekannten Methoden hergestellt werden (siehe u.a. DE-PS 862,512). Beispiele dafür sind Indol, 2-Phenylindol, 2-
25 Phenyllaurylindol, 2-Allylindol, 2-Benzylindol, 2-Phenylethylindol, 2-Methylindol, 2-Ethylindol, 2-Propylindol, 2-Butylindol oder 2-Phenyl-5-methylindol. Bevorzugt sind 2-Phenylindol und 2-Phenyllaurylindol, sowie 2-Methylindol und 2-Ethylindol.

30 Besonders bevorzugt ist eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), die 2-Phenylindol entspricht.

Bei den Harnstoffen der allgemeinen Formel (III) handelt es
35 sich z.B. um Verbindungen mit R^6 , R^7 , R^8 oder R^9 = Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Benzyl, Phenethyl,

Hydroxyethyl, Hydroxypropyl oder Hydroxybutyl. Bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III) mit R^6 , R^7 , R^8 oder R^9 = Phenyl oder Benzyl.

- 5 Verbindungen der allgemeinen Formel (III) können nach bekannten Methoden hergestellt werden (siehe u.a. DE-PS 746,081, IT-PS 386,750). Beispiele dafür sind Harnstoff, N,N'-Diphenylthioharnstoff, N,N'-Diphenylharnstoff, N,N'-Dibenzylthioharnstoff, N,N'-Dibenzylharnstoff, N,N'-
- 10 Dimethylthioharnstoff, N-Benzylthioharnstoff, N,N'-Dibenzylthioharnstoff oder N,N,N'-Tribenzylthioharnstoff N,N'-Diphenylguanidin, Biuret und Triuret. Bevorzugt sind Beispiele mit Phenyl bzw. Ethylen- oder Propylenharnstoff sowie N,N'-Bishydroxyethylharnstoff und
- 15 Trishydroxyethyl/propyl-isocyanurat.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III), die N,N'-Diphenylthioharnstoff oder N-Phenylharnstoff entsprechen.

20

Die Perchlorat-Salze sind dem Fachmann bekannt. Beispiele sind diejenigen der Formel $M(ClO_4)_n$, wobei M für Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La oder Ce steht. Der Index n ist entsprechend der Wertigkeit von M 1, 2 oder 3.

- 25 Die Perchlorat-Salze können dabei in verschiedenen gängigen Darreichungsformen eingesetzt werden; z. B. als Salz oder Lösung in Wasser oder einem organischen Solvens als solches bzw. aufgezogen auf ein Trägermaterial wie PVC, Ca-Silikat, Zeolithe oder Hydrotalcite. Beispiele sind z.B.
- 30 Perchloratsalze, die mit Alkoholen (Polyolen, Cyclodextrinen) oder Ätheralkoholen bzw. Esteralkoholen oder Kronenethern komplexiert oder gelöst sind. Weitere Ausführungsformen werden beschrieben in EP 0 394 547, EP 0 457 471 und WO 94/24200.

35

Vorzugsweise werden Natriumperchlorat bzw. Kaliumperchlorat verwendet.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Kombinationen
- 5 der Stabilisatorsysteme umfassend mindestens ein Perchlorat-Salz und mindestens eine oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder (II) oder (III) mit mindestens einem oder mehreren anderen üblichen Additiven bzw.
- 10 Stabilisatoren. Bevorzugt sind Polyole und/oder Disaccharidalkohole, Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Zeolithe (Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate), Füllstoffe, Metallseifen, Alkali und Erdalkali-Verbindungen wie Oxide und Hydroxide, Gleitmittel, Weichmacher, Phosphite,
- 15 Pigmente, epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen, Antioxidantien, UV-Absorber und Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Treibmittel. Besonders bevorzugt sind epoxidierte Sojaöle, Erdalkali- oder Aluminiumseifen und Phosphite.
- 20 Besonders bevorzugt sind solche Komponenten, die zur Herstellung von physiologisch unbedenklichen Artikeln geeignet sind.
- 25 Mitumfaßt sind auch die möglichen Reaktionsprodukte der eingesetzten Komponenten.

- Beispiele für solche zusätzlichen Komponenten sind weiter unten aufgeführt und erläutert (vgl. "Handbook of PVC-
- 30 Formulating" von E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993 und Synoptic Document No. 7, Scientific Committee for Food (SCF) - EU).

Polyole und Disaccharidalkohole

Als Verbindungen dieses Typs kommen beispielsweise in Betracht:

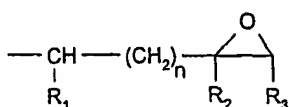
Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit,
 5 Trimethylolethan, Bistrimethylolpropan, Polyvinylalkohol,
 Bistrimethylolethan, Trimethylolpropan, Zucker,
 Zuckeralkohole.

Bevorzugt sind davon Pentaerythrit, Trimethylolpropan,
 Sorbit und die Disaccharidalkohole wie Malbit, Laktit und
 10 Cellobiit sowie Palatinit.

Verwendung finden können auch Polyolsirupe, wie Sorbit-,
 Mannit- und Maltitsirup.

Die Polyole können in einer Menge von beispielsweise 0,01
 bis 20, zweckmäßig von 0,1 bis 20 und insbesondere von 0,1
 15 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC,
 angewandt werden.

Glycidylverbindungen

Sie enthalten die Glycidylgruppe $\text{---CH---(CH}_2\text{)}_n\text{---}$ , wobei

20 diese direkt an Kohlenstoff, Sauerstoff-, Stickstoff- oder
 Schwefelatome gebunden ist, und worin entweder R₁ und R₃
 beide Wasserstoff sind, R₂ Wasserstoff oder Methyl und n = 0
 ist, oder worin R₁ und R₃ zusammen -CH₂-CH₂- oder -CH₂-CH₂-
 CH₂- bedeuten, R₂ dann Wasserstoff und n = 0 oder 1 ist.

25 Vorzugsweise finden Glycidylverbindungen mit zwei
 funktionellen Gruppen Verwendung. Es können aber auch
 prinzipiell Glycidylverbindungen mit einer, drei oder mehr
 funktionellen Gruppen eingesetzt werden.

Vorwiegend werden Diglycidylverbindungen mit aromatischen
 30 Gruppen eingesetzt.

Die endständigen Epoxidverbindungen können in einer Menge
 von vorzugsweise mindestens 0,1 Teil, beispielsweise 0,1

bis 50, zweckmäßig 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

Hydrotalcite

- 5 Die chemische Zusammensetzung dieser Verbindungen ist dem Fachmann bekannt, z. B. aus den Patentschriften DE 3 843 581, US 4,000,100, EP 0 062 813 und WO 93/20135. Verbindungen aus der Reihe der Hydrotalcite können durch die folgende allgemeine Formel
- 10 $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2 (A^{b-})_{x/b} \cdot d H_2O$
beschrieben werden, wobei
 M^{2+} = eines oder mehrere der Metalle aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Zn oder Sn ist,
 M^{3+} = Al, oder B ist,
- 15 A^n ein Anion mit der Valenz n darstellt,
 b eine Zahl von 1 - 2 ist,
 $0 < x \leq 0,5$ ist,
 m eine Zahl von 0 - 20 ist.
 Bevorzugt sind Verbindungen mit
- 20 $A^n = OH^-, ClO_4^-, HCO_3^-, CH_3COO^-, C_6H_5COO^-, CO_3^{2-},$
 $(CHOHCOO)_2^{2-}, (CH_2COO)_2^{2-}, CH_3CHOHCOO^-, HPO_3^-$ oder HPO_4^{2-} ;
 Beispiele für Hydrotalcite sind
 $Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$ (i), $Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3,5H_2O$ (ii) ,
 $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$ (iii) , $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$,
- 25 $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8-9H_2O$ und $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5-6H_2O$.
 Ganz besonders bevorzugt sind die Typen (i), (ii) und (iii).

Zeolithe (Alkali bzw. Erdalkalialumosilikate)

- 30 Sie können durch die folgende allgemeine Formel
 $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ beschrieben werden, worin n die Ladung des Kations M;
 M ein Element der ersten oder zweiten Hauptgruppe, wie Li, Na, K, Mg, Ca, Sr oder Ba;

y : x eine Zahl von 0,8 bis 15, bevorzugt von 0,8 bis 1,2;
und

w eine Zahl von 0 bis 300, bevorzugt von 0,5 bis 30, ist.

Beispiele für Zeolithe sind Natriumalumosilikate der

5 Formeln

$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$ [Zeolith A], $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2 \text{NaX} \cdot 7,5$
 H_2O , X= OH, Halogen, ClO_4 [Sodalith]; $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot$
 16 H_2O ; $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384} \cdot 250 \text{H}_2\text{O}$ [Zeolith Y], $\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}$
 10 $\cdot 264 \text{H}_2\text{O}$ [Zeolith X];

oder die durch teilweisen bzw. vollständigen Austausch der
 Na-Atome durch Li-, K-, Mg-, Ca-, Sr- oder Zn-Atome
 darstellbaren Zeolithe wie

$(\text{Na},\text{K})_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 30$
 15 H_2O ; $\text{K}_9\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \text{H}_2\text{O}$.

Ganz besonders bevorzugt sind Na-Zeolith A und Na-Zeolith
 P.

Die Hydrotalcite und/oder Zeolithe können in Mengen von
 beispielsweise 0,1 bis 20, zweckmäßig 0,1 bis 10 und

20 insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-
 Teile halogenhaltiges Polymere, angewandt werden.

Füllstoffe

Füllstoffe wie beispielsweise Calciumcarbonat, Dolomit,

25 Wollastonit, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Silikate,
 China-Clay, Talk, Glasfasern, Glaskugeln, Holzmehl,
 Glimmer, Metalloxide, oder Metallhydroxide, Ruß, Graphit,
 Gesteinsmehl, Schwerspat, Glasfasern, Talk, Kaolin und
 Kreide verwandt. Bevorzugt ist Kreide (HANDBOOK OF PVC
 30 FORMULATING E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993,
 SS. 393 - 449) und Verstärkungsmittel (TASCHENBUCH der
 Kunststoffadditive, R. Gächter & H. Müller, Carl Hanser,
 1990, S. 549 - 615).

Die Füllstoffe können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 1 Teil, beispielsweise 5 bis 200, zweckmäßig 10 bis 150 und insbesondere 15 bis 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

5

Metallseifen

Metallseifen sind in der Hauptsache Metallcarboxylate bevorzugt längerkettiger Carbonsäuren. Geläufige Beispiele sind Stearate, Oleate, Palmitate, Ricinolate,

- 10 Hydroxystearate, Dihydroxystearate und Laurate, auch Oleate und Salze kürzerkettiger aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Hexansäure, Sorbinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Anthranilsäure, Bernsteinsäure,
15 Glutarsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Zitronensäure, Benzoessäure, Salicylsäure, Phthalsäuren, Hemimellithsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure.

Als Metalle seien genannt: Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La, Ce und Seltenerdmetalle. Oft verwendet man

- 20 sogenannte synergistische Mischungen wie Barium/Zink-, Magnesium/Zink-, Calcium/Zink- oder Calcium/Magnesium/Zink-Stabilisatoren. Die Metallseifen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Eine Übersicht über gebräuchliche Metallseifen findet sich in Ullmanns
25 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A16 (1985), S. 361 ff.).

Die Metallseifen bzw. deren Mischungen können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,01 bis 8 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,05
30 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

Alkali und Erdalkali-Verbindungen

Darunter versteht man vornehmlich die Carboxylate der oben beschriebenen Säuren, aber auch entsprechende Oxide bzw. Hydroxide oder Carbonate. Es kommen auch deren Gemische mit
5 organischen Säuren in Frage. Beispiele sind LiOH, NaOH, KOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, Sr(OH)₂, Al(OH)₃, CaCO₃ und MgCO₃ (auch basische Carbonate, wie beispielsweise Magnesia Alba und Huntit), sowie fettsaure Na- und K-Salze. Bei Erdalkali- und Zn-Carboxylaten können auch deren Addukte
10 mit MO oder M(OH)₂ (M = Ca, Mg, Sr oder Zn), sogenannte "overbased" Verbindungen, zum Einsatz kommen. Bevorzugt werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatoren Alkali-, Erdalkali- und/oder Aluminiumcarboxylate eingesetzt.

15

Gleitmittel

Als Gleitmittel kommen beispielsweise in Betracht: Fettsäuren, Fettalkohole, Montanwachs, Fettsäureester, PE-Wachse, Amidwachse, Chlorparaffine, Glycerinester oder
20 Erdalkaliseifen, ferner Fettketone sowie Gleitmittel auf oder Kombinationen davon, wie in EP 0 259 783 aufgeführt. Bevorzugt sind Stearinsäure, Stearinsäureester und Calciumstearat.

25 Weichmacher

Als organische Weichmacher kommen beispielsweise solche aus den folgenden Gruppen und deren Mischungen in Betracht:
A) Phthalsäureester: wie bevorzugt Di-2-ethylhexyl-, Di-iso-nonyl- und Di-iso-decylphthalat, die auch unter den
30 gebräuchlichen Abkürzungen DOP (Diethylphthalat, Di-2-ethylhexyl-phthalat), DINP (Diisononylphthalat), DIDP (Diisodecylphthalat), Di(ⁿC₉-C₁₂)phthalate bekannt sind z.B. Ester aliphatischer Dicarbonsäuren, insbesondere Ester von

Adipin-, Azelain- und Sebazinsäure: wie bevorzugt Di-2-ethylhexyladipat und Di-iso-octyladipat.

C) Trimellithsäureester, beispielsweise Tri-2-ethylhexyltrimellithat, Tri-iso-decyltrimellithat
5 (Gemisch), Tri-iso-tridecyltrimellithat, Tri-iso-octyltrimellithat (Gemisch) sowie Tri-C₆-C₈-alkyl, Tri-C₆-C₁₀-alkyl-, Tri-C₇-C₉-alkyl- und Tri-C₉-C₁₁-alkyl-trimellithate. Gebräuchliche Abkürzungen sind TOTM (Trioctyltrimellitit, Tri-2-ethylhexyl-trimellitit), TIDTM
10 (Triisodecyltrimellitit) und TITDTM (Triisotridecyl-trimellitit).

D) Epoxyweichmacher: In der Hauptsache sind das epoxidierte ungesättigte Fettsäuren wie z. B. epoxidiertes Sojabohnenöl (wie unter den epoxidierten Fettsäureestern
15 beschrieben).

E) Polymerweichmacher: Die gebräuchlichsten Ausgangsmaterialien für die Herstellung der Polyesterweichmacher sind: Dicarbonsäuren wie Adipin-, Phthal-, Azelain- und Sebacinsäure; Dirole wie
20 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol und Diethylenglykol.

F) Phosphorsäureester: Eine Definition dieser Ester ist im vorstehend genannten "Taschenbuch der Kunststoffadditive" Kapitel 5.9.5, SS. 408 - 412, zu finden. Beispiele für
25 solche Phosphorsäureester sind Tributylphosphat, Tri-2-ethylbutylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Trichlorethylphosphat, 2-Ethyl-hexyl-di-phenylphosphat, Kresyldiphenylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat und Trixylenylphosphat.

30 G) Chlorierte Kohlenwasserstoffe (Paraffine)

H) Kohlenwasserstoffe

I) Monoester, z. B. Butyloleat, Phenoxyethyloleat, Tetrahydrofurfuryloleat und Alkylsulfonsäureester.

J) Glykolester, z. B. Diglykolbenzoate.

K) Citronensäureester

- Eine Definition dieser Weichmacher und Beispiele für solche sind in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl
5 Hanser Verlag, 3. Aufl., 1989, Kapitel 5.9.6, Seiten 412 - 415, sowie in "PVC Technology ", W. V. Titow, 4th. Ed., Elsevier Publ., 1984, Seiten 165 - 170 angegeben. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Weichmacher verwandt werden.
- 10 Die Weichmacher können in einer Menge von beispielsweise 5 bis 20 Gew.-Teilen, zweckmäßig 10 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden. Hart- bzw. Halbhart-PVC enthält bevorzugt bis zu 10 %, besonders bevorzugt bis zu 5 % oder keinen Weichmacher.

15

Pigmente

- Geeignete Stoffe sind dem Fachmann bekannt. Beispiele für anorganische Pigmente sind TiO_2 , Pigmente auf Zirkonoxidbasis, BaSO_4 , Zinkoxid (Zinkweiss) und Lithopone
20 (Zinksulfid/Bariumsulfat), Ruß, Russ-Titandioxid-Mischungen, Eisenoxidpigmente, Sb_2O_3 , $(\text{Ti}, \text{Ba}, \text{Sb})\text{O}_2$, Cr_2O_3 , Spinelle wie Cobaltblau und Cobaltgrün, $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$, Ultramarinblau. Organische Pigmente sind z. B. Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Perylen-
25 pigmente, Diketo-pyrrolopyrrolpigmente und Anthrachinonpigmente. Bevorzugt ist TiO_2 auch in mikronisierter Form. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Pigmente verwendet werden. Eine
Definition und weitere Beschreibungen finden sich im
30 "Handbook of PVC Formulating", E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993.

Phosphite (Phosphorigsäuretriester)

Organische Phosphite sind bekannte Co-Stabilisatoren für chlorhaltige Polymere. Beispiele sind Trioctyl-, Tridecyl-, Tridodecyl-, Tritridecyl-, Tripentadecyl-, Trioleyl, Tristearyl-, Triphenyl-, Trikresyl-, Tris-nonylphenol, Tris-2,4-t-butyl-phenyl- oder Tricyclohexylphosphit.

Weitere geeignete Phosphite sind verschieden gemischte Aryl-dialkyl- bzw. Alkyl-diarylphosphite wie Phenylldioctyl-, Phenylldidecyl-, Phenylldidodecyl-, Phenyllditridecyl-, Phenyllditetradecyl-, Phenylldipentadecyl-, Octyldiphenyl-, Decyldiphenyl-, Undecyldiphenyl-, Dodecyldiphenyl-, Tridecyldiphenyl-, Tetradecyldiphenyl-, Pentadecyldiphenyl-, Oleyldiphenyl-, Stearyldiphenyl- und Dodecyl-bis-2,4-di-t-butylphenylphosphit.

- 15 Weiterhin können auch Phosphite verschiedener Di- bzw. Polyole vorteilhaft verwandt werden: z. B. Tetraphenyldipropylenglykoldiphosphit, Polydipropylenglykolphenylphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-decyldiphosphit, 20 Tetramethylolcyclohexanol-butoxyethoxy-ethylldiphosphit, Tetramethylolcyclohexanol-nonylphenyldiphosphit, Bis-nonylphenyl-di-trimethylolpropandiphosphit, Bis-2-butoxyethyl-di-trimethylolpropandiphosphit, Trishydroxyethylisocyanurat-hexadecyltriphosphit, 25 Didecylpentaerythritdiphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Bis-2,4-di-t-butylphenylpentaerythritdiphosphit, sowie Gemische dieser Phosphite und Aryl/alkylphosphit-Gemische der statistischen Zusammensetzung $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1,5}$ oder $[C_8H_{17}-C_6H_4-O-]_2P[i-C_8H_{17}O]$, $(H_{19}C_9-C_6H_4)O_{1,5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1,5}$. 30 Technische Beispiele sind Naugard P, Mark CH 300, Mark CH 301, Mark CH 302, Mark CH 304 und Mark CH 55. Die organischen Phosphite oder deren Mischungen insgesamt können in einer Menge von beispielsweise 0,01 bis 10 Gew.-

Teilen, zweckmäßig 0,05 bis 5 und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

5 Epoxidierte Fettsäureester und andere Epoxidverbindungen

- Die erfindungsgemäße Stabilisatorkombination kann zusätzlich vorzugsweise mindestens einen epoxidierten Fettsäureester enthalten. Es kommen dafür vor allem Ester von Fettsäuren aus natürlichen Quellen (Fettsäureglyceride), wie Sojaöl
10 oder Rapsöl, in Frage. Es können aber auch synthetische Produkte zum Einsatz kommen, wie epoxidiertes Butyloleat. Ebenso verwendet werden können epoxidiertes Polybutadien und Polyisopren, gegebenenfalls auch in partiell hydroxylierter Form, oder Glycidylacrylat und
15 Glycidylmethacrylat als Homo- bzw. Copolymer. Diese Epoxyverbindungen können auch auf eine Alumosalz-Verbindung aufgebracht sein; siehe hierzu auch DE-A-4 031 818. Die Epoxidverbindungen können in einer Menge von vorzugsweise mindestens 0,1 Gew.-Teilen, beispielsweise 0,1 bis 50
20 Gew.-Teilen, zweckmäßig 1 bis 30 und insbesondere 1 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, eingesetzt werden.

Antioxidantien

- 25 Alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, Alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-
30 tert-butyl-4-methylphenol), Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)--

- malonat, Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, Phosphonate und
- 5 Phosphonite, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, Ester der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, der beta-(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure, der beta-(3,5-
- 10 Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Amide der beta-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin,
- 15 Vitamin E (Tocopherol) und Abkömmlinge. Es können auch Mischungen der Antioxidantien verwendet werden. Technische Beispiele sind z. B. Naugard 10, Naugard 76, Naugard BHT und Naugard 45.
- Die Antioxidantien können in einer Menge von beispielsweise
- 20 0,01 bis 10 Gew.-Teilen, zweckmäßig 0,1 bis 10 Gew.-Teilen und insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

UV-Absorber und Lichtschutzmittel

- 25 Beispiele dafür sind: 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benztriazol, 2-Hydroxybenzophenone, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z. B. 4-tert-Butyl-phenyl-salicylat, Phenylsalicylat, Acrylate, Nickelverbindungen,
- 30 Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin,

Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)-succinat. Es können auch Mischungen der UV-Absorber und/oder Lichtschutzmittel
5 verwendet werden.

Treibmittel

Treibmittel sind z. B. organische Azo- und Hydrazoverbindungen, Tetrazole, Oxazine,
10 Isatosäureanhydrid, sowie Soda und Natriumbicarbonat. Bevorzugt sind Azodicarbonamid und Natriumbicarbonat sowie deren Mischungen.

Definitionen und Beispiele für Schlagzähmodifikatoren und
15 Verarbeitungshilfen, Geliermittel, Antistatika, Biocide, Metalldesaktivatoren, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antifogging-agents sowie Kompatibilisatoren sind beschrieben in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser
20 Verlag, 3. und 4. Aufl., 1989 und 2001, und im "Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating" E. J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993, sowie in "Plastics Additives" G. Pritchard, Chapman & Hall, London, 1st Ed., 1998. Schlagzähmodifikatoren sind ferner ausführlich beschrieben
25 in "Impact Modifiers for PVC", J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley & Sons, 1992.

Es können ein und auch mehrere Zusatzstoffe und/oder deren Mischungen verwendet werden.
30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, die ein chlorhaltiges Polymer und ein erfindungsgemäßes Stabilisatorsystem enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, die ein chlorhaltiges Polymer und ein erfindungsgemäßes Stabilisatorsystem, zusätzlich mit einer oder mehreren weiteren Komponenten aus einer der Gruppen
5 wie Glycidyl-Verbindungen, Phosphite, Hydrotalcite, Zeolithe, Alkali/Erdalkali-Verbindungen, epoxidierte Fettsäureester, enthalten.

Bei diesen Zusammensetzungen sind die Verbindungen der
10 allgemeinen Formeln (I), (II) und (III) zur Erzielung der Stabilisierung im chlorhaltigen Polymer zweckmäßig zu 0,01 bis 10, vorzugsweise zu 0,05 bis 5, insbesondere zu 0,1 bis 2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, zu verwenden.

15 Die Perchlorat-Verbindungen können in einer Menge von beispielsweise 0,001 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile PVC, angewandt werden.

20 Die Co-Additive wie Glycidyl-Verbindungen, Phosphite, Hydrotalcite, Zeolithe, Alkali/Erdalkali-Verbindungen, epoxidierte Fettsäureester werden mit 0,01 - 15 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 - 10, insbesondere 2 - 3 Gew.-
25 Teilen eingesetzt.

Beispiele für die zu stabilisierenden chlorhaltige Polymere sind:
Polymere des Vinylchlorides, Vinylidenchlorids, Vinylharze,
30 enthaltend Vinylchlorideinheiten in deren Struktur, wie Copolymere des Vinylchlorids und Vinylester von aliphatischen Säuren, insbesondere Vinylacetat, Copolymere des Vinylchlorids mit Estern der Acryl- und Methacrylsäure und mit Acrylnitril, Copolymere des Vinylchlorids mit

Dienverbindungen und ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, wie Copolymere des Vinylchlorids mit Diethylmaleat, Diethylfumarat oder Maleinsäureanhydrid, nachchlorierte Polymere und Copolymere des Vinylchlorids, 5 Copolymere des Vinylchlorids und Vinylidenchlorids mit ungesättigten Aldehyden, Ketonen und anderen, wie Acrolein, Crotonaldehyd, Vinylmethylketon, Vinylmethylether, Vinylisobutylether und ähnliche; Polymere des Vinylidenchlorids und Copolymere desselben mit Vinylchlorid 10 und anderen polymerisierbaren Verbindungen; Polymere des Vinylchloracetates und Dichlordivinylethers; chlorierte Polymere des Vinylacetates, chlorierte polymerische Ester der Acrylsäure und der alpha-substituierten Acrylsäure; Polymere von chlorierten Styrolen, zum Beispiel 15 Dichlorstyrol; Chlorkautschuke; chlorierte Polymere des Ethylens; Polymere und nachchlorierte Polymere von Chlorbutadiens und deren Copolymere mit Vinylchlorid, chlorierte Natur- und Synthesekautschuke, sowie Mischungen der genannten Polymere unter sich oder mit anderen 20 polymerisierbaren Verbindungen. Im Rahmen dieser Erfindung sind unter PVC auch Copolymerisate mit polymerisierbaren Verbindungen wie Acrylnitril, Vinylacetat oder ABS zu verstehen, wobei es sich um Suspensions-, Masse- oder Emulsionspolymerisate handeln kann. Bevorzugt ist ein PVC- 25 Homopolymer, auch in Kombination mit Polyacrylaten.

Ferner kommen auch Pfropfpolymerisate von PVC mit EVA, ABS und MBS in Betracht. Bevorzugte Substrate sind auch Mischungen der vorstehend genannten Homo-und 30 Copolymerisate, insbesondere Vinylchlorid-Homopolymerisate, mit anderen thermoplastischen oder/und elastomeren Polymeren, insbesondere Blends mit ABS, MBS, NBR, SAN, EVA, CPE, MBAS, PMA, PMMA, EPDM und Polylactonen, insbesondere aus der Gruppe ABS, NBR, NAR, SAN und EVA. Die verwandten

Abkürzungen für die Copolymerisate sind dem Fachmann geläufig und bedeuten folgendes: ABS: Acrylnitril-Butadien-Styrol; SAN: Styrol-Acrylnitril; NBR: Acrylnitril-Butadien; NAR: Acrylnitril-Acrylat; EVA: Ethylen-Vinylacetat. Es
5 kommen insbesondere auch Styrol-Acrylnitril-Copolymerisate auf Acrylat-Basis (ASA) in Betracht. Bevorzugt als Komponente sind in diesem Zusammenhang Polymerzusammensetzungen, die als Komponenten (i) und (ii) eine Mischung aus 25-75 Gew.-% PVC und 75-25 Gew.-% der
10 genannten Copolymerisate enthalten. Von besonderer Bedeutung sind als Komponente Zusammensetzungen, aus (i) 100 Gewichtsteilen PVC, und (ii) 0 -300 Gewichtsteilen ABS und/oder mit SAN modifiziertes ABS und 0-80 Gewichtsteilen der Copolymeren NBR, NAR und/oder EVA, insbesondere jedoch
15 EVA.

Weiterhin kommen zur Stabilisierung im Rahmen dieser Erfindung auch insbesondere Recyclate chlorhaltiger Polymere in Frage, wobei es sich hierbei um die oben näher
20 beschriebenen Polymere handelt, welche durch Verarbeitung, Gebrauch oder Lagerung eine Schädigung erfahren haben. Besonders bevorzugt ist PVC-Recyclat.

Die erfindungsgemäß mitverwendbaren Verbindungen sowie die
25 chlorhaltigen Polymeren sind dem Fachmann allgemein bekannt und werden detailliert beschrieben in "Kunststoffadditive", R. Gächter/H. Müller, Carl Hanser Verlag, 3. Aufl. und 4. Aufl., 1989 und 2001; in der DE 197 41 778 und der EP-A 99 105 418.0 vom 17.03.1999, auf welche hiermit ausdrücklich
30 Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäße Stabilisierung ist besonders bei Hart-PVC-Formulierungen für transparente und nicht transparente Anwendungen von Vorteil, wie sie für Rohre, Profile und

Platten üblich sind. Für transparente Anwendungen werden vorzugsweise Verbindungen der Formeln (I) und (II) und (III) eingesetzt, welche Schmelzpunkte unterhalb ca. 190 °C aufweisen. Ebenso kann die Stabilisierung für halbharte und weiche Formulierungen sowie in Plastisolen verwendet werden. Die Stabilisierung kann ohne Schwermetallverbindungen (Sn-, Pb-, Cd-, Zn-Stabilisatoren) durchgeführt werden, und ist besonders gut geeignet für die Herstellung von physiologisch einwandfreien
5 Gebrauchsgegenständen aus PVC, die auch der medizinischen Anwendung dienen können.

Zweckmäßig kann die Einarbeitung der Stabilisator-Systeme nach folgenden Methoden erfolgen: als Emulsion oder Dispersion ; als Trockenmischung während des Vermischens von Zusatzkomponenten oder Polymermischungen; durch
15 direktes Zugeben in die Verarbeitungsapparatur (z. B. Kalanders, Mischer, Knetter, Extruder und dergleichen) oder als Lösung oder Schmelze bzw. als Flakes oder Pellets in staubfreier Form als One-Pack.

Das erfindungsgemäß stabilisierte PVC, das die Erfindung ebenfalls betrifft, kann auf an sich bekannte Weise hergestellt werden, wozu man unter Verwendung an sich
25 bekannter Vorrichtungen wie der oben genannten Verarbeitungsapparaturen das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem und gegebenenfalls weitere Zusätze mit dem PVC vermischt. Hierbei können die Stabilisatoren einzeln oder in Mischung zugegeben werden oder auch in Form sogenannter Masterbatches.

Das nach vorliegender Erfindung stabilisierte PVC kann auf bekannte Weisen in die gewünschte Form gebracht werden. Solche Verfahren sind beispielsweise Mahlen, Kalandrieren,

Extrudieren, Spritzgießen oder Spinnen, ferner Extrusions-
Blasen. Das stabilisierte PVC kann auch zu Schaumstoffen
verarbeitet werden.

- 5 Ein erfindungsgemäß stabilisiertes PVC eignet sich z. B.
besonders für Hohlkörper (Flaschen), Verpackungsfolien
(Tiefziehfolien), Blasfolien, Rohre, Schaumstoffe,
Schwerprofile (Fensterrahmen), Lichtwandprofile,
Bauprofile, Sidings, Fittings, Bürofolien und Apparatur-
10 Gehäuse (Computer, Haushalteräte).
Bevorzugt sind PVC-Hartschaumstoff-Formkörper und PVC-Rohre
wie für Trink- oder Abwasser, Druckrohre, Gasrohre,
Kabelkanal- und Kabelschutzrohre, Rohre für
Industrieleitungen, Sickerrohre, Abflußrohre,
15 Dachrinnenrohre und Drainagerohre. Näheres hierzu siehe
"Kunststoffhandbuch PVC", Band 2/2, W. Becker/H. Braun, 2.
Aufl., 1985, Carl Hanser Verlag, Seiten 1236 - 1277.

- Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie
20 jedoch zu beschränken. Teile- und Prozentangaben beziehen
sich, wie auch in der übrigen Beschreibung, auf das
Gewicht.

Beispiel 1: Dehydrochlorierungs-Test von paniertem PVC-Pulver

- 5 Die Mischungen aus PVC + Additiven gemäß den folgenden Tabellen 1A-5A und Tabelle 7 wurden mit 150 ml Methanol angeteigt bzw. gelöst. Nachfolgend wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck (< 50 mbar) bei einer Bad-Temperatur von 40-45°C zur Trockene eingengt.
- 10
- Das nach dieser Vorschrift panierte PVC-Pulver wurde anschließend einem Dehydrochlorierungs-Test (DHC) bei $T = 180^{\circ}\text{C}$ nach DIN 53381 unterzogen. Die Prüfung der Thermostabilität von PVC beruht auf der durch
- 15 Hitzeeinwirkung ausgelösten Abspaltung von gasförmigen Chlorwasserstoff. Die Thermostabilität von PVC im Sinne dieser Norm ist die Zeit, nach der durch Hitzeeinwirkung eine irreversible chemische Veränderung durch Chlorwasserstoffabspaltung eingetreten ist.
- 20 Je höher der gefundene DHC-Wert ($200\ \mu\text{S}/\text{cm}$) in min ist, desto wirksamer verhindert das Stabilisatorsystem die Schädigung des chlorhaltigen Polymers.
- Die Ergebnisse sind in die Tabellen 1A-5A und Tabelle 7
- 25 eingearbeitet.

Beispiel 2: Dehydrochlorierungs-Test von Walzfellen

- Eine Vormischung aus PVC + Additiven gemäß den in den Tabellen 1B-5B angegebenen Mengen wurden auf einem
- 5 Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180 °C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell wurden Testfolienstreifen von 0,5 mm Dicke entnommen und einem Dehydrochlorierungstest (DHC) bei T = 180 °C nach DIN 53381 unterzogen (vgl. hierzu Beispiel 1).
- 10 Die Ergebnisse sind in die Tabellen 1B-5B eingearbeitet.

Tabelle 1A**Dehydrochlorierungstest von paniertem PVC-Pulver bei 180°C**

| Mischung | 1/1 | 1/2 | 1/3 | 1/4 | 1/5 | 1/6 | 1/7 | 1/8 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Wessalith P® ¹⁾ | 1,0 | 1,0 | | | | | | |
| Araldit GY 250® ²⁾ | | | 1,0 | 1,0 | | | | |
| Alkamizer I® ⁴⁾ | | | | | | | 1,0 | 1,0 |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| Stabilisator b) 2-Phenylindol | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 µS/cm) in min | 82 | 115 | 123 | 151 | 96 | 130 | 104 | 196 |

- 15 ¹⁾ Na-Zeolith A ex Fa. Degussa
- ²⁾ Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba
- ³⁾ Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk
- ⁴⁾ Hydrotalcit ex Fa. KYOWA (Japan)
- ⁵⁾ 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

Tabelle 1B

Dehydrochlorierungstest von Walzfellen bei 180°C

| Mischung | 1/1 | 1/2 | 1/3 | 1/4 | 1/5 | 1/6 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Loxiol G 71 S ⁶⁾ | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Wessalith P ^{®1)} | | | 1,0 | 1,0 | | |
| Araldit GY 250 ^{®2)} | | | | | 1,0 | 1,0 |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| Stabilisator b) 2-Phenylindol | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 µS/cm) in min | 61 | 93 | 20 | 155 | 100 | 179 |

¹⁾ Na-Zeolith A ex Fa. Degussa

²⁾ Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba

³⁾ Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk

⁵⁾ 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

⁶⁾ Loxiol G 71 S = Komplexester/Gleitmittel ex Fa. Henkel

Es zeigt sich, daß die Verwendung von a) Natriumperchlorat-
Verbindung und b) 2-Phenylindol zu einer wesentlich
besseren Stabilisierung führt als die Verwendung von 2-
Phenylindol allein. Des weiteren zeigt sich, daß durch die
Zugabe von einem oder mehreren Additiven die Stabilität
weiter erhöht werden kann.

Tabelle 2A

Dehydrochlorierungstest von paniertem PVC-Pulver bei 180°C

| Mischung | 2/1 | 2/2 | 2/3 | 2/4 | 2/5 | 2/6 | 2/7 | 2/8 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Wessalith P® ¹⁾ | 1,0 | 1,0 | | | | | | |
| Araldit GY 250® ²⁾ | | | 1,0 | 1,0 | | | | |
| Precal 50 S® ³⁾ | | | | | 1,0 | 1,0 | | |
| Alkamizer I® ⁴⁾ | | | | | | | 1,0 | 1,0 |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| Stabilisator b) 1,4-Butandiol-bis (β-aminocrotonat) | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 μS/cm) in min | 57 | 88 | 64 | 127 | 55 | 86 | 65 | 104 |

¹⁾ Na-Zeolith A ex Fa. Degussa²⁾ Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba5 ³⁾ Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk⁴⁾ Hydrotalcit ex Fa. KYOWA (Japan)⁵⁾ 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

Tabelle 2B

Dehydrochlorierungstest von Walzfellen bei 180°C

| Mischung | 2/1 | 2/2 | 2/3 | 2/4 | 2/5 | 2/6 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Loxiol G 71 S ⁶⁾ | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Araldit GY 250 ²⁾ | | | 1,0 | 1,0 | | |
| Alkamizer I ⁴⁾ | | | | | 1,0 | 1,0 |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| Stabilisator b) 1,4-Butandiol- bis(β- aminocrotonat) | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 μS/cm) in min | 40 | 66 | 22 | 137 | 71 | 127 |

²⁾ Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba

³⁾ Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk

⁴⁾ Hydrotalcit ex Fa. KYOWA (Japan)

⁵⁾ 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

⁶⁾ Loxiol G 71 S = Komplexester/Gleitmittel ex Fa. Henkel

Es zeigt sich, daß die Verwendung von a) Natriumperchlorat-
 10 Verbindung und b) 1,4-Butandiol-bis(β-aminocrotonat) zu
 einer wesentlich besseren Stabilisierung führt als die
 Verwendung von 1,4-Butandiol-bis(β-aminocrotonat) allein.
 Des weiteren zeigt sich, daß durch die Zugabe von einem
 oder mehreren Additiven die Stabilität weiter erhöht werden
 15 kann.

Tabelle 3A

Dehydrochlorierungstest von paniertem PVC-Pulver bei 180°C

| Mischung | 3/1 | 3/2 |
|---|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 |
| Wessalith P® ¹⁾ | 1,0 | 1,0 |
| Araldit GY 250® ²⁾ | | |
| Precal 50 S® ³⁾ | | |
| Alkamizer I® ⁴⁾ | | |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 |
| Stabilisator b) Thiodiethylenglycol- bis(β-aminocrotonat) | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 µS/cm) in min | 63 | 88 |

¹⁾ Na-Zeolith A ex Fa. Degussa

²⁾ Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba

³⁾ Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk

⁴⁾ Hydrotalcit ex Fa. KYOWA (Japan)

⁵⁾ 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

Tabelle 3B

Dehydrochlorierungstest von Walzfellen bei 180°C

| Mischung | 3/1 | 3/2 | 3/3 | 3/4 | 3/5 | 3/6 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Loxiol G 71 S ⁶⁾ | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Araldit GY 250 ²⁾ | | | 1,0 | 1,0 | | |
| Alkamizer I ⁴⁾ | | | | | 1,0 | 1,0 |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| Stabilisator b) Thiodiethylenglycol- bis(β -aminocrotonat) | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 μ S/cm) in min | 49 | 75 | 14 | 143 | 78 | 134 |

²⁾ Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba

³⁾ Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk

5 ⁴⁾ Hydrotalcit ex Fa. KYOWA (Japan)

⁵⁾ 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

⁶⁾ Loxiol G 71 S = Komplexester/Gleitmittel ex Fa. Henkel

10 Es zeigt sich, daß die Verwendung von a) Natriumperchlorat-
Verbindung und b) Thiodiethylenglycol-bis(β -aminocrotonat)
zu einer wesentlich besseren Stabilisierung führt als die
Verwendung von Thiodiethylenglycol-bis(β -aminocrotonat)
allein. Des weiteren zeigt sich, daß durch die Zugabe von
15 einem oder mehreren Additiven die Stabilität weiter erhöht
werden kann.

Tabelle 4A

Dehydrochlorierungstest von paniertem PVC-Pulver bei 180°C

| Mischung | 4/1 | 4/2 | 4/3 | 4/4 | 4/5 | 4/6 | 4/7 | 4/8 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Wessalith p® ¹⁾ | 1,0 | 1,0 | | | | | | |
| Araldit GY 250® ²⁾ | | | 1,0 | 1,0 | | | | |
| Precal 50 S® ³⁾ | | | | | 1,0 | 1,0 | | |
| Alkamizer I® ⁴⁾ | | | | | | | 1,0 | 1,0 |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| Stabilisator b) N,N'-Diphenylthio- harnstoff | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 µS/cm) in min | 39 | 90 | 55 | 112 | 40 | 73 | 46 | 87 |

¹⁾ Na-Zeolith A ex Fa. Degussa²⁾ Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba5 ³⁾ Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk⁴⁾ Hydrotalcit ex Fa. KYOWA (Japan)⁵⁾ 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

Tabelle 4B

Dehydrochlorierungstest von Walzfellen bei 180°C

| Mischung | 4/1 | 4/2 | 4/3 | 4/4 | 4/5 | 4/6 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Loxiol G 71 S ⁶⁾ | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Wessalith p ¹⁾ | | | 1,0 | 1,0 | | |
| Araldit GY 250 ²⁾ | | | | | 1,0 | 1,0 |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| Stabilisator b) N,N'-Diphenylthio- harnstoff | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 µS/cm) in min | 25 | 54 | 38 | 100 | 57 | 122 |

1) Na-Zeolith A ex Fa. Degussa

2) Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba

3) Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk

5) 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

6) Loxiol G 71 S = Komplexester/Gleitmittel ex Fa. Henkel

Es zeigt sich, daß die Verwendung von a) Natriumperchlorat-
 10 Verbindung und b) N,N'-Diphenylthioharnstoff zu einer
 wesentlich besseren Stabilisierung führt als die Verwendung
 von N,N'-Diphenylthioharnstoff allein. Im Vergleich mit den
 Resultaten in Tabelle 6 zeigt sich sogar, dass die Zugabe
 von N,N'-Diphenylthioharnstoff allein zu einer
 15 Destabilisierung des PVC führt. Erst die Verwendung von a)
 Natriumperchlorat-Verbindung und b) N,N'-
 Diphenylthioharnstoff zusammen führt zu einer deutlich
 verbesserten Stabilität des PVC. Des weiteren zeigt sich,

dass durch die Zugabe von einem oder mehreren Additiven die Stabilität weiter erhöht werden kann.

5

Tabelle 5A

Dehydrochlorierungstest von paniertem PVC-Pulver bei 180°C

| Mischung | 5/1 | 5/2 |
|---|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 |
| Wessalith p® ¹⁾ | 1,0 | 1,0 |
| Araldit GY 250® ²⁾ | | |
| Precal 50 S® ³⁾ | | |
| Alkamizer I® ⁴⁾ | | |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 |
| Stabilisator b) N-Phenylharnstoff | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 µS/cm) in min | 52 | 97 |

1) Na-Zeolith A ex Fa. Degussa

2) Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba

3) Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk

4) Hydrotalcit ex Fa. KYOWA (Japan)

5) 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

10

Tabelle 5B

Dehydrochlorierungstest von Walzfellen bei 180°C

| Mischung | 5/1 | 5/2 | 5/3 | 5/4 | 5/5 | 5/6 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Loxiol G 71 S ⁶⁾ | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Araldit GY 250 ²⁾ | | | 1,0 | 1,0 | | |
| Alkamizer I ⁴⁾ | | | | | 1,0 | 1,0 |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| Stabilisator b) N-Phenylharnstoff | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| DHC (200 µS/cm) in min | 40 | 61 | 59 | 131 | 51 | 111 |

²⁾ Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba

³⁾ Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk

5 ⁴⁾ Hydrotalcit ex Fa. KYOWA (Japan)

⁵⁾ 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

⁶⁾ Loxiol G 71 S = Komplexester/Gleitmittel ex Fa. Henkel

10 Es zeigt sich, daß die Verwendung von a) Natriumperchlorat-
Verbindung und b) N-Phenylharnstoff zu einer wesentlich
besseren Stabilisierung führt als die Verwendung von N-
Phenylharnstoff allein. Des weiteren zeigt sich, daß durch
die Zugabe von einem oder mehreren Additiven die Stabilität
weiter erhöht werden kann.

Eine Mischung bestehend aus

| | | |
|----|-------------|---|
| | 100,0 Teile | Norvinyl S 6775 |
| | 0,6 Teile | Ca-Stearat |
| 5 | 0,4 Teile | Loxiol® G 71 S ⁶⁾ |
| | 0,6 Teile | Phosphit CH 300 ⁷⁾ (ex Crompton) |
| | 1,0 Teile | Wessalith P/GY 250/Alkamizer I |
| | 0,1 Teile | CD 36-0020 ⁵⁾ |
| 10 | 0,2 Teile | organischer Stabilisator |

wurde auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt.
Von den so erhaltenen Walzfeldern wurde die Anfangsfarbe des
Walzfelds als Yellowness Index (YI) nach ASTM D-1925-70
bestimmt. Geringe YI-Werte bedeuten eine gute
15 Stabilisierung bzw. Anfangsfarbe.

Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6
Untersuchungen mit und ohne Phosphit CH 300⁷⁾ an Walzfellen
im Hitzetest Anfangsfarbe AF (YI)

| Mit Phosphit | | Ohne Phosphit | | Additiv | Stabilisator |
|---------------------|---------------|---------------------|---------------|-------------|--|
| Versuchs- Nummer | HT/AF (YI) | Versuchs- Nummer | HT/AF (YI) | | |
| 384 | 29,32 | 6269 | 40,51 | - | 2-Phenyl- indol |
| 389 | 33,29 | 6271 | 45,08 | Wessalith P | |
| 390 | 25,05 | 6273 | 36,24 | GY 250 | |
| 385 | 35,84 | 6274 | 43,55 | - | 1,4-Butan- diol-bis-(β - amino- crotonat) |
| 391 | 37,08 | 6276 | 42,58 | GY 250 | |
| 392 | 40,21 | 6278 | 41,73 | Alkamizer I | |
| 386 | 34,54 | 6279 | 46,34 | - | Thiodiethyl- englykol- bis-(β -amino crotonat) |
| 393 | 35,15 | 6281 | 44,07 | GY 250 | |
| 394 | 38,38 | 6283 | 40,08 | Alkamizer I | |
| 387 | 8,38 | 6284 | 17,54 | - | N,N'-Di- phenylthio- harnstoff |
| 395 | 9,36 | 6286 | 17,49 | Wessalith P | |
| 396 | 8,77 | 6288 | 13,51 | GY 250 | |
| 388 | 22,19 | 6289 | 37,99 | - | N-Phenyl- harnstoff |
| 397 | 22,36 | 6291 | 39,52 | GY 250 | |
| 398 | 30,39 | 6293 | 39,08 | Alkamizer I | |

5 ⁷⁾ CH 300= gemischtes Aryl/Alkyl-phosphit (ex Crompton)

Es zeigt sich, dass die Stabilisierung in Bezug auf die Anfangsfarbe des chlorhaltigen Polymeren durch Verwendung von organischen Stabilisatoren in Kombination mit einer Natriumperchlorat-Formulierung durch Zugabe von Phosphiten noch weiter gesteigert werden kann.

10

Tabelle 7 - Vergleichsversuch

Dehydrochlorierungstest von paniertem PVC-Pulver bei 180°C

| Mischung | 7/1 | 7/2 | 7/3 | 7/4 | 7/5 | 7/6 | 7/7 | 7/8 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Norvinyl S 6775 (S-PVC K-Wert 67) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Ca-Stearat | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Wessalith P® ¹⁾ | 1,0 | 1,0 | | | | | | |
| Araldit GY 250® ²⁾ | | | 1,0 | 1,0 | | | | |
| Precal 50 S® ³⁾ | | | | | 1,0 | 1,0 | | |
| Alkamizer I® ⁴⁾ | | | | | | | 1,0 | 1,0 |
| Stabilisator a) CD 36-0020 ⁵⁾ | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 | | 0,1 |
| DHC (200 µS/cm) in min | 56 | 71 | 67 | 96 | 57 | 60 | 67 | 87 |

1) Na-Zeolith A ex Fa. Degussa

2) Bisphenol-A-diglycidylether (flüssiges Epoxid) ex Fa Ciba

5 3) Ca-Hydroxid ex Fa. Schaefer Kalk

4) Hydrotalcit ex Fa. KYOWA (Japan)

5) 30%ige Natriumperchlorat-Monohydrat-Lösung in Butyldiglykol

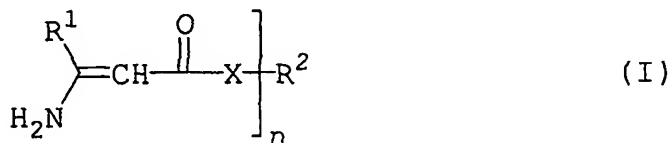
Es zeigt sich, daß die alleinige Verwendung von a)
10 Natriumperchlorat-Verbindung nur zu geringfügigen
Verbesserungen der Stabilität führt im Vergleich zur
Stabilität ohne Zugabe eines Stabilisators.

5

Patentansprüche

1. Stabilisatorsystem zur Stabilisierung von halogenhaltigen Polymeren umfassend mindestens
- a) ein Perchlorat-Salz und
- 10 b) mindestens ein oder mehrere Enamine und/oder Indol-Derivate und/oder Harnstoffe

wobei die Enamine die Formel (I) haben



15

worin bedeuten

$n = 1$ oder 2 und $\text{X} = \text{O}$ oder NR^1 ,

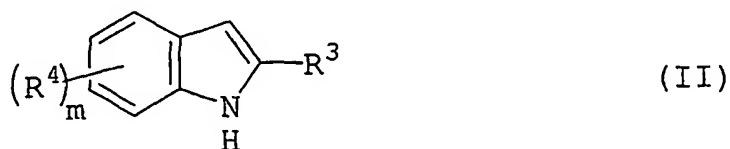
$n = 3 - 6$ und $\text{X} = \text{O}$;

20 $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryl}$, $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{-Alkaryl}$ oder $\text{C}_7\text{-C}_{18}\text{-Aralkyl}$;

R^2 (für $n = 1$) = $\text{C}_1\text{-C}_{22}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{22}\text{-Alkenyl}$ oder Aryl , bevorzugt Phenyl , gegebenenfalls mit bis zu 3 Hydroxy , $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_9\text{-Alkyl}$ substituiert; oder

25 R^2 (für $n = 2 - 6$) = lineares oder verzweigtes $\text{C}_{1-22}\text{-Alkylen}$, gegebenenfalls durch 1 oder mehrere O- oder S-Atome unterbrochen, wobei R^2 (für $n = 3$) auch $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-Alkyl-tri-substituiertes Isocyanurat}$ sein kann; wenn $\text{X} = \text{NH}$ kann R^2 auch H sein, und

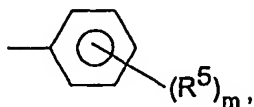
30 wobei die Indol-Derivate die allgemeine Formel (II) haben



worin bedeuten

$m = 0, 1, 2$ oder 3 ;

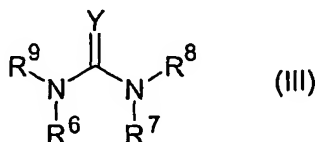
$R^3 = C_1-C_{18}$ -Alkyl, C_2-C_{18} -Alkenyl, C_6-C_{10} -Aryl oder



C_7-C_{24} -Alkaryl, C_7-C_{10} -Aralkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy;

5 $R^4, R^5 = H, C_1-C_4$ -Alkyl, oder C_1-C_4 -Alkoxy; und

wobei die Harnstoffe die allgemeine Formel (III) haben



10 worin bedeuten

$Y = O, S$ oder NH ;

R^6, R^7, R^8 und R^9 unabhängig voneinander stehen für H, C_1-C_{18} -Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit Hydroxy- und/oder C_1-C_4 -Alkoxygruppen, C_2-C_{18} -Alkenyl, C_6-C_{10} -Aryl,

15 gegebenenfalls substituiert mit bis zu 3-Hydroxy- und/oder C_1-C_4 -Alkyl/Alkoxygruppen, C_7-C_{20} -Alkaryl oder C_7-C_{10} -Aralkyl und 2-Substituenten von R^6 bis R^9 auch einen Ring bilden können, und der verwendete Harnstoff auch dimerisiert oder trimerisiert sein kann, wie z. B. Biuret oder 1,3,5-

20 Trishydroxyalkyl-cyanurat;

und deren mögliche Reaktionsprodukte.

2. Stabilisatorsystem nach Anspruch 1, wobei das Perchlorat-Salz eine Verbindung der Formel $M(ClO_4)_n$ ist, wobei M für $Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, La$ oder Ce steht; n ist entsprechend der Wertigkeit von M 1, 2 oder 3.

25

3. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (I) $R^1 = Methyl$ oder $Phenyl$ und $X = Sauerstoff$ ist, in der Verbindung mit der allgemeinen Formel (II) $R^3 = Phenyl$ ist und in der

30

Verbindung mit der allgemeinen Formel (III) unabhängig voneinander R^6 , R^7 , R^8 und R^9 = Phenyl oder H sind.

4. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei
5 in dem Perchlorat-Salz $M = Na$ oder K und $n = 1$ ist.
5. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) 1,4-Butandiol-bis(β -aminocrotonat) oder Thiodiethylenglycol-bis(β -aminocrotonat) sind, die Verbindungen der allgemeinen Formel
10 (II) 2-Phenylindol oder 2-Phenyllaurylindol ist und die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) N,N'-Diphenylthioharnstoff oder N-Phenylharnstoff sind.
- 15 6. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das zusätzlich gegebenenfalls Metallseifen enthält und/oder gegebenenfalls mindestens einen oder mehrere weitere Stoffe aus den Gruppen der Polyole und Disaccharidalkohole, Glycidylverbindungen, Hydrotalcite, Alkali-
20 /Erdalkalialumosilikate, Alkali-/Erdalkalihydroxide, Erdalkalioxide oder -(hydrogen)carbonate oder Metallcarboxylate, Phosphite, Weichmacher, Antioxidantien, Füllstoffe, Pigmente, Lichtschutzmittel, Gleitmittel und epoxidierte Fettsäureester enthält.
- 25 7. Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei zusätzlich ein Phosphit enthalten ist und/oder mögliche Reaktionsprodukte von Phosphit mit den Komponenten a) und/oder b).
- 30 8. Zusammensetzung, enthaltend ein chlorhaltiges Polymer und ein Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
35 bezogen auf 100 Gew.-Teile chlorhaltigem Polymer, 0.01-10 Gew.-Teile der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und 0,001-5 Gew.-Teile des Perchlorat-Salzes enthalten sind.

10. Verfahren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Polymeren durch Zusatz eines Stabilisatorsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zu dem chlorhaltigen Polymer. -
- 5 11. Gebrauchsgegenstände, enthaltend PVC, welches durch ein Stabilisatorsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7 stabilisiert ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/14606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K13/02 C08L57/08 //(C08K13/02,3:16,5:16)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K A55X C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1975-53061W XP002200154 & JP 50 039342 A (MIZUSAWA CHEMICAL IND KK), 11 April 1975 (1975-04-11) abstract</p> | 1,5,8-11 |
| X | <p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 279 (C-517), 1 August 1988 (1988-08-01) & JP 63 057656 A (AKISHIMA KAGAKU KOGYO KK), 12 March 1988 (1988-03-12) abstract</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p> | 1,2,4, 8-11 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 2002

Date of mailing of the international search report

19/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No
PCT/EP 01/14606

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198527 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1985-162971 XP002200167 & JP 60 094440 A (NISSAN FERRO YUKI KAGAKU CO), 27 May 1985 (1985-05-27) abstract</p> <p>---</p> | 1,2,8-11 |
| X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198527 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1985-162972 XP002200168 & JP 60 094441 A (NISSAN FERRO YUKI KAGAKU CO), 27 May 1985 (1985-05-27) abstract</p> <p>-----</p> | 1,2,8-11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

.....tional Application No

PCT/EP 01/14606

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|------------|---------------------|
| JP 50039342 | A | 11-04-1975 | JP | 886906 C | 28-10-1977 |
| | | | JP | 51035493 B | 02-10-1976 |
| JP 63057656 | A | 12-03-1988 | JP | 1765399 C | 11-06-1993 |
| | | | JP | 4057703 B | 14-09-1992 |
| JP 60094440 | A | 27-05-1985 | JP | 1745411 C | 25-03-1993 |
| | | | JP | 4032859 B | 01-06-1992 |
| JP 60094441 | A | 27-05-1985 | NONE | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/14606

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K13/02 C08L57/08 //(C08K13/02,3:16,5:16)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K A55X C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 197532 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1975-53061W XP002200154 & JP 50 039342 A (MIZUSAWA CHEMICAL IND KK), 11. April 1975 (1975-04-11) Zusammenfassung | 1,5,8-11 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 279 (C-517), 1. August 1988 (1988-08-01) & JP 63 057656 A (AKISHIMA KAGAKU KOGYO KK), 12. März 1988 (1988-03-12) Zusammenfassung | 1,2,4, 8-11 |
| | ---- | |
| | --- | |
| | --- -- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. Mai 2002

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

19/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/14606

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 198527 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1985-162971 XP002200167 & JP 60 094440 A (NISSAN FERRO YUKI KAGAKU CO), 27. Mai 1985 (1985-05-27) Zusammenfassung ----- | 1,2,8-11 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 198527 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1985-162972 XP002200168 & JP 60 094441 A (NISSAN FERRO YUKI KAGAKU CO), 27. Mai 1985 (1985-05-27) Zusammenfassung ----- | 1,2,8-11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/14606

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| JP 50039342 | A | 11-04-1975 | JP | 886906 C | 28-10-1977 |
| | | | JP | 51035493 B | 02-10-1976 |
| JP 63057656 | A | 12-03-1988 | JP | 1765399 C | 11-06-1993 |
| | | | JP | 4057703 B | 14-09-1992 |
| JP 60094440 | A | 27-05-1985 | JP | 1745411 C | 25-03-1993 |
| | | | JP | 4032859 B | 01-06-1992 |
| JP 60094441 | A | 27-05-1985 | KEINE | | |